

**WEST**

Generate Collection

Print

L5: Entry 11 of 12

File: JPAB

Dec 15, 1998

PUB-NO: JP410330470A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10330470 A

TITLE: FATTY ACID-MODIFIED POLYESTER POLYOL COMPOSITION

PUBN-DATE: December 15, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAWAI, TAKAHIRO

YAMADA, ATSUO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOHO RIKI KOGYO KK

APPL-NO: JP09145159

APPL-DATE: June 3, 1997

INT-CL (IPC): C08 G 63/91; C08 L 67/00

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a low hydroxyl group value, a low viscosity and a high solubility to a fluorocarbon compound, and useful for forming a hard urethane foam by using a fatty acid, oils and fats composed mainly of the same or a fatty acid component as a raw material.

SOLUTION: This fatty acid-modified polyester polyol composition is obtained by reacting, in a state of containing (A) an 8-30C fatty acid, oils and fats composed mainly of the same or one or more kinds of the fatty acid components, and (B) a polybasic acid (e.g.; phthalic anhydride) with (C) a polyhydric alcohol (e.g.; ethylene glycol). Further, it is preferable to obtain the composition by reacting the component (A) in 0.5-40 wt.% ratio based on the weight of the reaction mixture.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330470

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 63/91

C 0 8 G 63/91

// C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-145159

(22)出願日 平成9年(1997)6月3日

(71)出願人 591139493

東邦理化学工業株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 河合 孝廣

名古屋市港区河口町1番11号 東邦理化学  
工業株式会社港工場内

(72)発明者 山田 充生

名古屋市港区河口町1番11号 東邦理化学  
工業株式会社港工場内

(74)代理人 弁理士 岡田 英彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 脂肪酸変性ポリエステルポリオール組成物

(57)【要約】

【課題】 低水酸基価でかつ低粘度であり、フロンの対する溶解性が高く、硬質ウレタンフォームの原料として使用した場合に、施工性ならびに作業性を向上させ得るポリエステルポリオール組成物を提供する。

【解決手段】 このポリエステルポリオール組成物は、炭素数8～30の脂肪酸、または、それらを成分とする油脂または脂肪酸化合物の1種以上を含ませた状態で、多塩基酸と多価アルコールをエステル化反応させて得られる。この組成物は脂肪酸で変性されていて、低粘度でかつフロンの溶解性が高い物性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数8～30の脂肪酸、または、それらを成分とする油脂または脂肪酸化合物の1種以上を含ませた状態で、多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られ、低粘度でかつフロンの溶解性が高い物性であることを特徴とした脂肪酸変性ポリエステルポリオール組成物。

【請求項2】 炭素数8～30の脂肪酸、または、それらを成分とする油脂または脂肪酸化合物の1種以上の化合物が、反応混合物の重量に対して0.5～40重量%の割合で反応させて得られたことを特徴とした請求項1に記載の脂肪酸変性ポリエステルポリオール組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステルポリオール組成物（以下、単にポリエステルポリオールともいう。）に関し、詳しくは、硬質ウレタンフォームの原料とした場合に都合のよい、低粘度で、フロンの溶解性の高い物性のポリエステルポリオール組成物に係わるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、硬質ウレタンフォームは、その優れた断熱性能により、ビルや住宅などの断熱材として広く使用されている。硬質ウレタンフォームの製造用原料としては、芳香族ポリイソシアネート及びポリオールの主成分と、粘度低下剤、発泡剤、触媒、整泡剤、難燃剤などの各種添加剤が用いられる。

【0003】上記ポリオール、粘度低下剤、発泡剤、触媒、整泡剤、難燃剤などの混合物は総じてシステム液と呼ばれ、システム液の粘度を下げることは施工性ならびに作業性の観点から有利とされている。システム液の粘度を下げる方法としては、主成分であるポリオールの粘度を下げる以外、粘度低下剤、難燃剤等の添加剤及び、フロン、ペンタン等の発泡剤を増量する方法が一般的である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、添加剤でシステム液の粘度を低下させた場合は、得られるウレタンフォームの物性、特に機械的強度、寸法安定性の機械的物性が悪化する不都合がある。また、フロン等の発泡剤を増量する方法は、地球のオゾン層を保護するために、フロン類、特にCFC、HCFC等のオゾン破壊係数を持つ物質の使用は削減していくという社会的方向性に背き好ましくない。

【0005】さらに、上記フロンを発泡剤として使用しているフォーマーに対して、段階的な削減が指導されており、水併用が一方法として検討されている。しかし、発泡剤として水を併用した場合、システム液の粘度上昇、システム液の水酸基価上昇によるポリイソシアネート液との液比バランスの悪化等の弊害が発生する。

【0006】上記状況において、主成分であるポリエステルポリオールの粘度、及び水酸基価を低下させることはかなり有効な手段と考えられたが、ポリエステルポリオールの一般的樹脂性状として、粘度と水酸基価は相反する関係にあり、水酸基価を下げた場合に粘度は上昇する傾向にある。本発明者は鋭意検討を重ねた結果、良好な成果を得て本発明の完成に至った。

【0007】そこで、本発明の課題は本発明者の得た良好な成果を利用することにより、従来のポリエステルポリオールを改良して、低水酸基価でかつ低粘度であり、フロンに対する溶解性が高く、硬質ウレタンフォームの原料として使用した場合に施工性ならびに作業性を向上させ得るポリエステルポリオール組成物を提供することにある。

【0008】また、本発明の他の課題は硬質ウレタンフォームを得る原料に適したポリエステルポリオール組成物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】前記した課題を達成するために、請求項1の発明のポリエステルポリオール組成物は、炭素数8～30の脂肪酸、または、それらを成分とする油脂または脂肪酸化合物の1種以上を含ませた状態で、多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られ、低粘度でかつフロンの溶解性が高い物性であることを特徴とする。

【0010】また、前記課題を達成するための、請求項2の発明は、前記した請求項1の発明において、炭素数8～30の脂肪酸、または、それらを成分とする油脂または脂肪酸化合物の1種以上の化合物が、反応混合物の重量に対して0.5～40重量%の割合で反応させて得られたことを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】すなわち本発明は、多塩基酸と多価アルコールで反応（エステル化反応、エステル交換反応も含む。）させる際、請求項1に記載した脂肪酸またはそれらを主成分とする油脂または脂肪酸化合物の一種以上を原料として使用することで、低粘度かつ低水酸基価のポリエステルポリオール組成物を得ることができ、反応の際に含ませる脂肪酸等の化合物は炭素数8～30、好ましくは炭素数8～22の前記した化合物が適する。本発明で得られたポリエステルポリオール組成物は、フロン及びペンタン等の炭化水素系溶剤の溶解性が高い。これを原料として使用したウレタンフォームは、表面の硬化性（以下、キュアー性という。）が上がる特徴を有する。

【0012】本発明で上記性能を発揮する天然から得られる脂肪酸としては、カプリル酸、カプリン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、リシノール酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、トール油脂

肪酸、ヘキサデセン酸、エルカ酸、メリシン酸等があげられ、これらの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0013】また、合成された脂肪酸としては、たとえば、イソカプリル酸、2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸、イソカプリン酸、イソラウリン酸、イソミリエチン酸、イソバルミチン酸、イソステアリン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等があげられ、これらの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0014】上記脂肪酸を主成分とする天然油脂としては、トウモロコシ油、綿実油、オリーブ油、落花生油、ナタネ油、サフラワー油、ごま油、大豆油、ヤシ油、パーム油、アマニ油、ヒマシ油、トール油、桐油等に代表される植物油、牛脂、豚脂等に代表される動物脂、鯨油、にしん油等に代表される魚油などがあげられ、これらの1種または2種以上を組み合わせる用いられる。

【0015】脂肪酸は飽和、不飽和に限らず、また天然、合成に限定されるものではないし、これらを組合わせて使用してもよい。さらに、脂肪酸、脂肪酸エステル類、化学合成された脂肪酸化合物より選択された2種以上の組み合わせであっても本発明のポリエステルポリオール組成物が得られる。

【0016】以下に使用する脂肪酸類は天然あるいは合成の脂肪酸、油脂類を含む意味で用いる。上記脂肪酸類等の反応組成物の重量に対する割合については、0.5%未満では樹脂の低粘度化、低水酸基価化に効果はみられず、40%を越えた場合はウレタンフォームの物性が著しく低下する。したがって、効果を発揮する範囲としては脂肪酸が反応混合物の重量に対して0.5~40%の割合が良好であるが、好ましくは1~20%である。

【0017】また、同時に使用される多塩基酸としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸、フマル酸、無水マレイン酸等があげられ、これらは1種または2種以上を組み合わせる用いられる。

【0018】上記酸成分と反応させる多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグセリン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド等があげられ、これらより1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0019】上記脂肪酸類等多塩基酸、多価アルコー

ルとの反応は通常の反応、主としてエステル化反応によって行われる。すなわち、多塩基酸と多価アルコールをエステル化触媒を用いてエステル化反応を行う際、脂肪酸類等を投入することで、脂肪酸類等は多価アルコールと、エステル化反応し、本発明のポリエステルポリオール組成物を得ることができる。

【0020】また、エステル化反応以外の方法としては、油脂類およびポリエステル樹脂等を多価アルコールでエステル交換反応しても本発明のポリエステルポリオール組成物を得ることができる。

【0021】本発明のポリエステルポリオールの樹脂物性に関して、水酸基価は酸成分とアルコール成分のモル比によって高いものから低いものまで生成することは可能であるが、50~500 KOHmg/gが望ましい。酸価は4.0 KOHmg/g以下、水分は0.1%以下が望ましい。

【0022】

【実施例】次に、本発明の実施例および比較例を説明する。

#### 実施例1

ジムロート冷却器を接続した1リットルの4つ口フラスコにヒマシ油（炭素数18のリシノール酸を主成分）38g（5重量%）、テレフタル酸462g、エチレングリコール355g、触媒（有機スズ化合物）1.5gを充填し、混合物を攪拌しながら窒素気流下で加熱脱水反応させる。加熱脱水反応は窒素気流下、常圧の200~230℃で3~4時間加熱した。その結果、表1の実施例に示すポリエステルポリオールAを得た。

#### 【0023】実施例2

ヒマシ油160g（20重量%）、テレフタル酸340g、エチレングリコール355g、触媒（有機スズ化合物）1.5gを実施例1と同様の反応装置と方法で、表1の実施例に示すポリエステルポリオールBを得た。

#### 【0024】実施例3

ヤシ油脂肪酸（炭素数12のラウリン酸を主成分）40g（5重量%）、無水フタル酸460g、エチレングリコール355g、触媒（有機スズ化合物）1.5gを実施例1と同様の反応装置と方法で、表1の実施例に示すポリエステルポリオールCを得た。

#### 【0025】実施例4

オクチル酸メチル（炭素数9）20g、リノレン酸メチル（炭素数19）20g（エステルトータルで5重量%）、テレフタル酸460g、エチレングリコール355g、触媒（有機スズ化合物）1.5gを実施例1と同様の反応装置と方法で、表1の実施例に示すポリエステルポリオールDを得た。

#### 【0026】比較例1

ヒマシ油3g（0.4重量%）、テレフタル酸497g、エチレングリコール355g、触媒（有機スズ化合物）1.5gを実施例1と同様の反応装置と方法で、表1の比

10

20

30

40

50

較例に示すポリエステルポリオールEを得た。

【0027】比較例2

ヒマシ油370g(45重量%)、テレフタル酸130g、エチレングリコール355g、触媒(有機スズ化合物)1.5gを実施例1と同様の反応装置と方法で、表1の比較例に示すポリエステルポリオールFを得た。

【0028】比較例3

テレフタル酸500g、エチレングリコール355g、触媒(有機スズ化合物)1.5gを実施例1と同様の反応\*

\*装置と方法で、表1の比較例に示すポリエステルポリオールGを得た。

【0029】前記した実施例1~4および比較例1~3で得られた各ポリエステルポリオールの樹脂物性、フロンR-141bの相溶性、ならびに、各ポリエステルポリオールを原料としてウレタンフォームを製造する際の、ウレタン化反応の挙動特性を表1に示した。

【表1】

|  | 実 施 例  |       |        |        | 比 較 例  |       |        |
|--|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
|  | A      | B     | C      | D      | E      | F     | G      |
| ポリエステルポリオール                            |        |       |        |        |        |       |        |
| 水酸基価 KOH/g                             | 383    | 352   | 376    | 369    | 388    | 242   | 400    |
| 粘度 cps, 25℃                            | 26,600 | 9,120 | 25,400 | 31,800 | 37,300 | 1,650 | 38,800 |
| フロン R-141b相溶性                          | 65     | 170   | 68     | 63     | 38     | 280   | 35     |
| ウレタン化反応性 クリームタイム<br>ゲルタイム<br>タックフリータイム | 20     | 20    | 20     | 20     | 20     | 20    | 20     |
|  | 40     | 40    | 40     | 40     | 40     | 40    | 40     |
|  | 43     | 42    | 44     | 45     | 49     | 43    | 50     |
| フォーム収縮 (密度21kg/m <sup>3</sup> )        | 無      | 無     | 無      | 無      | 無      | 有     | 無      |

表1中、フロン相溶性の単位は「重量部/ポリエステルポリオール100部」である。

【0030】表1より、従来のポリエステルポリオール(G)と本実施例A~Dのポリエステルポリオールを比較すると、実施例のポリエステルポリオールはいずれも低水酸基価でありながら低粘度となっており、フロン類の溶解性も高いという改良が認められた。さらに、ウレタンフォームにおけるウレタン樹脂化の反応挙動については、ゲルタイム(システム液とイソシアネートのミキシング開始から樹脂が硬化するまでの時間)からタックフリータイム(ミキシング開始から樹脂表面のべたつきがなくなるまでの時間)までの時間が短くなるという、樹脂表面のキュアー性の改良が認められ、かつ、フォーム収縮等の物性低下はみられなかった。

【0031】また比較例1のポリエステルポリオールEでは粘度低下の効果は薄く、比較例2のポリエステルポリオールFでは常温でのフォーム収縮という明らかな物性の低下がみられ、組成物重量に対し脂肪酸が0.5~4※

20※0重量%の範囲外ではいずれの場合も性能向上は望めないことが確認された。

【0032】

【発明の効果】請求項1および請求項2のポリエステルポリオールは脂肪酸変性してあるため、低水酸基価でかつ低粘度であり、フロンに対する溶解性が高い物性を有する。したがって、このポリエステルポリオール組成物を硬質ウレタンフォームの原料に使用した場合には、システム液の粘度上昇を抑えることができ、硬質ウレタンフォームの製造現場での施工性ならびに作業性を向上させ得る。

【0033】請求項2の発明によれば、得られたポリエステルポリオールは、低粘度で、高いフロン溶解性を有し、かつウレタンフォームの収縮もみられない良好な物性が保持される。